# WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Buro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7: WO 00/58380 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: C08F 297/04 **A1** (43) Internationales 5. Oktober 2000 (05.10.00) Veröffentlichungsdatum:

PCT/EP00/02568 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 2000 (23.03.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 14 075.8 27. März 1999 (27.03.99) DE 09/471,288 23. Dezember 1999 (23.12.99) US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Str. 184, D-67069 Ludwigshafen (DE). FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Stefan-Zweig-Str. 12, D-69190 Walldorf (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). KOCH, Jürgen [DE/DE]; BASF AG/DPP/PT-D 219, D-67056 Ludwigshafen (DE). WÜNSCH, Josef [DE/DE]; Gartenstr. 31C, D-67105 Schifferstadt (DE). NAEGELE, Paul [DE/DE]; Zanderstr. 43, D-67166 Otterstadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO. NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: TRANSPARENT, IMPACT-RESISTANT POLYSTYRENE ON A STYRENE-BUTADIENE BLOCK COPOLYMER BASIS

(54) Bezeichnung: GLASKLARES, **SCHLAGZÄHES** POLYSTYROL AUF **BASIS** VON STY-ROL-BUTADIEN-BLOCKCOPOLYMEREN

#### (57) Abstract

The invention relates to block copolymers comprising at least two hard blocks S1 and S2 consisting of vinyl aromatic monomers and at least one random soft block B/S which is positioned between the hard blocks and consists of vinyl aromatic monomers and dienes. The proportion of hard blocks is more than 40 % by weight of the total block copolymer.

#### (57) Zusammenfassung

Blockcopolymere, enthaltend mindestens zwei Hartblöcke S1 und S2 aus vinylaromatischen Monomeren und mindestens einen dazwischenliegenden, statistischen Weichblock B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen, wobei der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer beträgt.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	12	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	18	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	$\mathbf{z}\mathbf{w}$	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/58380 PCT/EP00/02568

Glasklares, schlagzähes Polystyrol auf Basis von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren

#### 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Blockcopolymere, enthaltend mindestens zwei Hartblöcke S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> aus vinylaromatischen Monomeren und mindestens einen dazwischenliegenden, statistischen Weichblock 10 B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen, wobei der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer, beträgt.

Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung 15 der Blockcopolymeren sowie deren Verwendung.

Die US 4 939 208 beschreibt lineare, transparente Styrol-Buta-dien-Blockcopolymere der Struktur S<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-B/S-S<sub>2</sub>. Die Polymerisation von Styrol und Butadien in Gegenwart einer Lewis-Base, insbeson-20 dere Tetrahydrofuran (Randomizer), führt zu dem statistischen Copolymerblock B/S. Die Länge des B/S-Segments hängt von der Menge an Lewis-Base ab.

Polymodale gekoppelte Styrol-Butadien-Blockcopolymere werden in 25 der EP-A 0 654 488 beschrieben. Die Blöcke B/S enthalten einen Styrolgradienten (Tapered-Block). Durch Zusatz von polaren Verbindungen, wie Tetrahydrofuran als Randomizer kann der statistische Anteil in den Blöcken erhöht werden.

- 30 Die Polymerisation von Styrol und Butadien in Gegenwart von geringen Mengen Tetrahydrofuran als Randomizer führt zu einem hohen Anteil an Homo-Polybutadienblöcken und einem verschmierten Übergang zum Polystyrolblock. Erhöht man die Tetrahydrofuranmenge, so gelangt man zwar zu mehr oder weniger statistischen
  35 Butadien-Styrol-Copolymerblöcken, allerdings wird hierbei gleich-
- zeitig der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens (1,2-Vinylgehalt) stark erhöht. Der hohe 1,2-Vinylgehalt beeinträchtigt aber die Thermostabilität des entsprechenden Blockcopolymeren und erhöht die Glasübergangstemperatur.

Die DE-A 19615533 beschreibt ein elastomeres Styrol-Butadien-Blockcopolymer mit einem relativen Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polydiens unterhalb von 15 % und einem Anteil der Hartphase von 1 bis 40 Vol.-%. Die Polymerisation der Weichphase wird in Gegenwart eines löslichen Kaliumsalzes vorgenommen.

Die Verwendung von Kaliumalkoholaten oder Kaliumhydroxid und lithiumorganischen Polymerisationsinitiatoren wird in US 3,767,632, US 3,872,177, US 3,944,528 und von C.W. Wolfford et al. in J. Polym. Sci. Part. A-1, Vol. 7 (1969), S. 461-469, beschrieben.

Die statistische Copolymerisation von Styrol und Butadien im Cyclohexan in Gegenwart von löslichen Kaliumsalzen wird von S.D. Smith, A. Ashraf in Polymer Preprints 34 (2), 672 (1993) und 10 35 (2), 466 (1994) beschrieben. Als lösliche Kaliumsalze werden Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat und Kalium-3-ethyl-3-pentanolat erwähnt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein glasklares, schlagzähes Polystyrol mit einem ausgewogenen Zäh-/Steifigkeits-Verhältnis bereitzustellen, das die vorgenannten Nachteile nicht aufweist. Insbesondere sollte das schlagzähe Polystyrol eine hohe intrinsische thermische Stabilität und reduzierte Tixotropie aufweisen. Die Verträglichkeit mit Styrolpolymeren sollte eben20 falls gegeben sein, um transparente Mischungen zu erhalten. Die Effizienz zur Schlagzähmodifizierung von Styrolpolymeren, insbesondere Standardpolystyrol, sollte erhöht werden.

Demgemäß wurden Blockcopolymere, enthaltend mindestens zwei Hart25 blöcke S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> aus vinylaromatischen Monomeren und mindestens einen dazwischenliegenden, statistischen Weichblock B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen, wobei der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer beträgt, gefunden. In bevorzugten Blockcopolymeren
30 liegt der 1,2-Vinylgehalt im Weichblock B/S unter 20 %,

Als Vinylgehalt wird der relative Anteil an 1,2-Verknüpfungen der Dieneinheiten, bezogen auf die Summe der 1,2-, 1,4-cis und 1,4-trans-Verknüpfungen verstanden. Bevorzugt liegt der 35 1,2-Vinylgehalt der Weichblöcke im Bereich von 10 - 20 %, insbesondere 12 - 16 %.

Als vinylaromatische Monomere können sowohl für die Hartblöcke  $S_1$  und  $S_2$  als auch für die Weichblöcke B/S Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol,  $\beta$ 0 p-Methylstyrol, Ethylstyrol, tert.-Butylstyrol, Vinyltoluol oder Mischungen davon verwendet werden. Bevorzugt wird Styrol verwendet.

Als Diene für den Weichblock B/S werden bevorzugt Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadiene oder Piperylen oder Mischungen davon verwendet. Besonders bevorzugt wird 1,3-Butadien verwendet.

5

Bevorzugt besteht das Blockcopolymere ausschließlich aus Hartblöcken  $S_1$  und  $S_2$  sowie mindestens einem statistischen Weichblock B/S und enthält keine Homopolydienblöcke B. Bevorzugte Blockcopolymere enthalten außenliegende Hartblöcke  $S_1$  und  $S_2$  mit unter-

10 schiedlicher Blocklänge. Das Molekulargewicht von  $S_1$  liegt bevorzugt im Bereich von 5000 bis 30000 g/mol, insbesondere im Bereich von 10000 bis 20000 g/mol. Das Molekulargewicht von  $S_2$  beträgt bevorzugt über 35000 g/mol. Bevorzugte Molekulargewichte von  $S_2$  liegen im Bereich von 50000 bis 150000 g/mol.

15

Zwischen den Hartblöcken  $S_1$  und  $S_2$  können sich auch mehrere, statistische Weichblöcke B/S befinden. Bevorzugt werden mindestens 2 statistische Weichblöcke  $(B/S)_1$  und  $(B/S)_2$  mit unterschiedlichen Anteilen an vinylaromatischen Monomeren und damit unterschiedlizen chen Glasübergangstemperaturen.

Die Blockcopolymeren können eine lineare oder eine sternförmige Struktur aufweisen.

- 25 Als lineares Blockcopolymer wird bevorzugt eine Struktur  $S_1$ - $(B/S)_1$ - $(B/S)_2$ - $S_2$  eingesetzt. Das molare Verhältnis von vinylaromatischem Monomer zu Dien S/B liegt im Block  $(B/S)_1$  bevorzugt unter 0,25 und im Block  $(B/S)_2$  bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2.
- 30 Als sternförmige Blockcopolymere werden bevorzugt solche mit einer Struktur aus mindestens einem Sternast aus der Blockfolge S<sub>1</sub>-(B/S) und einem Sternast der Blockfolge S<sub>2</sub>-(B/S) oder solche mit mindestens einem Sternast der Blockfolge S<sub>1</sub>-(B/S)-S<sub>3</sub> und mindestens einem Sternast der Blockfolge S<sub>2</sub>-(B/S)-S<sub>3</sub>. S<sub>3</sub> steht

35 hierbei für einen weiteren Hartblock aus den genannten vinylaromatischen Monomeren.

Besonders bevorzugt werden sternförmige Blockcopolymere mit Strukturen, die mindestens einen Sternast mit der Blockfolge

40 S<sub>1</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub> und mindestens einen Sternast mit der Blockfolge S<sub>2</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub> oder die mindestens einen Sternast mit der Blockfolge S<sub>1</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2-S3</sub> und mindestens einen Sternast mit der Blockfolge S<sub>2</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2-S3</sub> aufweisen. Das molare Verhältnis von vinylaromatischem Monomer zu Dien S/B liegt im äußeren Block

45 (B/S)<sub>1</sub> bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2 und im inneren Block (B/S)<sub>2</sub> bevorzugt unterhalb 0,5. Durch den höheren Gehalt an vinyl-

aromatischen Monomeren im äußeren statistischen Block  $(B/S)_1$ 

wird das Blockcopolymer bei unverändertem Gesamtbutadiengehalt duktiler, was sich insbesondere in Abmischungen mit Standard-Polystyrol vorteilhaft erweist.

5 Die sternförmigen Blockcopolymeren mit dem zusätzlichen, inneren Block  $S_3$  haben bei vergleichbarer Duktilität eine höhere Steifigkeit. Der Block S3 wirkt somit wie ein Füllstoff in der Weichphase, ohne das Verhältnis von Hartphase zu Weichphase zu verändern. Das Molekulargewicht der Blöcke S3 ist in der Regel 10 wesentlich niedriger als das der Blöcke  $S_1$  und  $S_2$ . Bevorzugt liegt das Molekulargewicht von  $S_3$  im Bereich von 500 bis 5000 g/mol.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymere können beispielsweise durch sequentielle anionische Polymerisation gebildet werden, wobei 15 mindestens die Polymerisation der Weichblöcke (B/S) in Gegenwart eines Radomizers erfolgt. Die Gegenwart von Randomizern bewirkt die statistische Verteilung der Diene und vinylaromatischen Einheiten im Weichblock (B/S). Als Randomizer eignen sich Donorlösungsmittel, wie Ether, beispielsweise Tetrahydrofuran, 20 oder tert.-Amine oder lösliche Kaliumsalze. Für eine ideale statistische Verteilung werden im Falle von Tetrahydrofuran Mengen von in der Regel über 0,25 Volumenprozent, bezogen auf das Lösungsmittel, verwendet. Bei geringen Konzentrationen erhält man sogenannte "tapered" Blöcke mit einem Gradienten in der 25 Zusammensetzung der Comonomeren.

Bei den angegebenen höheren Mengen an Tetrahydrofuran erhöht sich gleichzeitig der relative Anteil der 1,2-Verknüpfungen der Dieneinheiten auf etwa 30 bis 35 %.

30

Bei Verwendung von Kaliumsalzen erhöht sich der 1,2-Vinylgehalt in den Weichblöcken dagegen nur unwesentlich. Die erhaltenen Blockcopolymeren sind daher weniger vernetzungsanfällig und weisen bei gleichem Butadiengehalt eine niedrigere Glasübergangs-35 temperatur auf.

Das Kaliumsalz wird im allgemeinen in Bezug auf den anionischen Polymerisationsinitiator im molaren Unterschuß eingesetzt. Bevorzugt wählt man ein molares Verhältnis von anionischem Poly-

- 40 merisationsinitiator zu Kaliumsalz im Bereich von 10:1 bis 100:1, besonders bevorzugt im Bereich von 30:1 bis 70:1. Das verwendete Kaliumsalz sollte im allgemeinen in Reaktionsmedium löslich sein. Geeignete Kaliumsalze sind beispielsweise Kaliumalkoholate, insbesondere ein Kaliumalkoholat eines tertiären Alkohols mit min-
- 45 destens 5 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt werden Kalium-2,2-dimethyl-1-propanolat, Kalium-2-methyl-butanolat (Kaliumtertiäramylat), Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat, Kalium-2-

methyl-hexanolat, Kalium-3,7-dimethyl-3-octanolat (Kaliumtetra-hydrolinaloolat) oder Kalium-3-ethyl-3-pentanolat eingesetzt. Die Kaliumalkoholate sind beispielsweise durch Umsetzung von elementarem Kalium, Kalium/Natrium-Legierung oder Kalium-5 alkylaten und den entsprechenden Alkoholen in inertem Lösungsmittel zugänglich.

Zweckmäßigerweise gibt man das Kaliumsalz erst nach der Zugabe des anionischen Polymerisationsinitiators der Reaktionsmischung 10 zu. Auf diese Weise kann eine Hydrolyse des Kaliumsalzes durch Spuren an protischen Verunreinigungen vermieden werden. Besonders bevorzugt wird das Kaliumsalz kurz vor der Polymerisation des statistischen Weichblockes B/S zugegeben.

- 15 Als anionischer Polymerisationsinitiator können die üblichen mono-, bi- oder multifunktionellen Alkalimetallalkyle, -aryle oder -aralkyle verwendet werden. Zweckmäßigerweise werden lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Phenyl-,
- 20 Diphenylhexyl-, Hexamethyldi-, Butadienyl-, Isoprenyl-, Polystyryllithium, 1,4-Dilithiobutan, 1,4-Dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Die benötigte Menge an Polymerisations-initiator richtet sich nach dem gewünschten Molekulargewicht. In der Regel liegt sie im Bereich von 0,001 bis 5 mol-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge.

Bei der Herstellung der unsymmetrischen, sternförmigen Blockcopolymeren wird mindestens zweimal ein Polymerisationsinitiator zugegeben. Bevorzugt wird gleichzeitig das vinylaromatische

- 30 Monomer  $S_a$  und der Initiator  $I_1$  im Reaktor zugegeben und vollständig polymerisiert und anschließend nochmals gleichzeitig vinylaromatische Monomer  $S_b$  und Initiator  $I_2$ . Auf diese Weise erhält man nebeneinander zwei "lebende" Polymerketten  $S_a$ - $S_b$ - $I_1$  und  $S_b$ - $I_2$ , an die anschließend durch gemeinsame Zugabe von vinyl-
- 35 aromatischem Monomer und Diene der Block  $(B/S)_1$  und gegebenenfalls durch erneute gemeinsame Zugabe von vinylaromatischem Monomer und Diene der Block  $(B/S)_2$  sowie gegebenenfalls durch weitere Zugabe von vinylaromatischem Monomer  $S_c$  der Block  $S_3$  polymerisiert. Das Verhältnis von Initiator  $I_1$  zu Initiator  $I_2$  bestimmt den relativen
- 40 Anteil der jeweiligen Sternäste, die sich nach der Kopplung statistisch verteilt in den einzelnen sternförmigen Blockcopolymeren finden. Der Block  $S_1$  wird hierbei aus den Dosierungen der vinylaromatischen Monomeren  $S_a$  und  $S_b$  gebildet, der Block  $S_2$  und  $S_3$  alleine durch die Dosierung  $S_b$  bzw.  $S_c$ . Das molare Initiator-
- 45 verhältnis  $I_2/I_1$  liegt bevorzugt im Bereich von 4/1 bis 1/1, besonders bevorzugt im Bereich von 3,5/1 bis 1,5/1.

- Die Polymerisation kann in Gegenwart eines Lösungsmittels vorgenommen werden. Als Lösungsmittel eignen sich die für anionische Polymerisation üblichen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Iso-Octan, Benzol, Alkylbenzole, wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol oder
- Decalin oder geeignete Gemische. Bevorzugt werden Cyclohexan und Methylcyclohexan verwendet.

  10 In Gegenwart von retardierend auf die Polymerisationsgeschwindigkeit wirkenden Metallorganylen, wie Magnesium-, Aluminium- oder Zinkalkylen, kann die Polymerisation auch lösungsmittelfrei
- 15 Nach Beendigung der Polymerisation können die lebenden Polymerketten mit einem Kettenabbruchmittel verschlossen werden. Als Kettenabbruchmittel eignen sich protonaktive Substanzen oder Lewis-Säuren, wie beispielsweise Wasser, Alkohole, aliphatische oder aromatische Carbonsäuren sowie anorganische Säuren wie 20 Kohlensäure oder Borsäure.

durchgeführt werden.

- Anstelle der Zugabe eines Kettenabbruchmittels nach Beendigung der Polymerisation können die lebenden Polymerketten auch durch mehrfunktionelle Kopplungsmittel, wie polyfunktionelle Aldehyde,
- 25 Ketone, Ester, Anhydride oder Epoxide sternförmig verknüpft werden. Hierbei können durch Kopplung gleicher oder verschiedener Blöcke symmetrische und unsymmetrische Sternblockcopolymere erhalten werden, deren Arme die oben genannten Blockstrukturen aufweisen können. Unsymmetrische Sternblockcopolymere sind bei-
- 30 spielsweise durch getrennte Herstellung der einzelnen Sternäste bzw. durch mehrfache Initiierung, beispielsweise zweifache Initiierung mit Aufteilung des Initiators im Verhältnis 2/1 bis 10/1, zugänglich.
- 35 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zeigen das Verhalten von glasklarem, schlagzähem Polystyrol mit einem ausgewogenen Zäh-/Steifigkeitsverhältnis. Aufgrund des statistischen Weichblockes B/S sind die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren bei gleichem Diengehalt thermostabiler und duktiler als entsprechende
- 40 Blockcopolymere mit einem "tapered" B/S-Block. Eine besonders hohe intrinsische thermische Stabilität weisen die in Gegenwart eines Kaliumsalzes hergestellten Blockcopolymeren mit niedrigem 1,2-Vinylgehalt auf.
- 45 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren weisen auch eine gute Verträglichkeit mit weiteren Styrolpolymeren auf und können daher zu transparenten Polymermischungen verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren oder Polymermischungen können zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern verwendet werden.

### 5 Beispiele

Meßmethoden

Die Schmelze-Volumenrate MVR (200°C/5 kg) wurde gemäß ISO 1133 10 bestimmt.

Die Probekörper für die mechanischen Prüfungen wurden bei 220°C Massetemperatur und 45°C Formtemperatur gespritzt. E-Modul, Streckspannung, Bruchspannung, Streckdehnung und Bruchdehnung wurden im Zugversuch nach ISO 527 mit Zugstäben gemäß ISO 3167 ermittelt.

Die Vicat-Erweichungstemperaturen VST/A und VST/B wurden nach der Prüfvorschrift DIN ISO 306 bestimmt.

20

Die Molekulargewichte wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) an Polystyrol-Gel-Säulen vom Typ Mixed B der Fa. Polymer Labs. mit monodispersen Polystyrolstandards bei Raumtemperatur und Tetrahydrofuran als Eluens bestimmt.

25

Der 1,2-Vinylgehalt wurde mittels FT-IR-Spektroskopie ermittelt.

Beispiel 1 bis 5

- 30 Lineare Styrol-Butadien-Blockcopolymere der Struktur  $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2-S_2$  wurden durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien in Cylcohexan als Lösungsmittel bei 60 90°C erhalten. Hierzu wurde in einem 1500-l-Rührreaktor 598 l Cylohexan und 1,235 l einer 1,5 molaren sec-Butyl-
- 35 lithium-Lösung (n-Hexan/Cyclohexan) vorgelegt und die zur Herstellung des Blocks  $S_1$  benötigte Menge Styrol zudosiert. Nachdem alles Styrol verbraucht worden war, wurde Kaliumtetrahydrolinaloolat als Randomizer zugegeben und die Blöcke  $(B/S)_1$  und  $(B/S)_2$  durch Zugabe der aus Tabelle 1 ersichtlichen Mischungen aus
- 40 Styrol und Butadien angefügt. Abschließend wurde der Styrolblock  $\rm S_2$  polymerisiert und mit Isopropanol abgebrochen. Die Block-copolymeren hatten eine Molmasse  $\rm M_n$  von 120.000 g/mol. Die molaren Verhältnisse von Initiator/Randomizer (Li/K) und die Anteile an Styrol und Butadien in den jeweiligen Blöcken, bezogen auf das
- 45 Gesamtpolymer, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die Beispiele 1 4 wurden insgesamt 156 kg Styrol und 44 kg Butadien bzw. 152 kg Styrol und 48 kg Butadien für Beispiel 5 eingesetzt.

Tabelle 1: Blockaufbau (Anteile in Gew.-%) und Randomizeranteil (Molverhältnis Li/K) der linearen Styrol-Butadien-Blockcopolymeren

		(7.43)	(B/C).	(B/S) 2	(B/S)2	S <sub>2</sub>	Li/K	1,2-Vinyl
						<del>-</del>		[%]
Beisp.	Styrol	Butadien	Styroi				50.10	
1	18,0	14,7	8,3	7,3	15,7	36	60/1	16,2
2	18,0	14,7	8,3	7,3	15,7	36	80/1	14,5
		14,7	8,3	7,3	15,7	36	40/1	17,9
		14.7	8,3	7,3,	15,7	45	60/1	15,2
	9,0	14,7	8,3	9,3	13,7	45	60/1	15,8
	Block Beisp.  1 2 3 4	Beisp. Styrol 1 18,0 2 18,0 3 18,0 4 9,0	Beisp. Styrol Butadien  1 18,0 14,7 2 18,0 14,7 3 18,0 14,7 4 9,0 14,7	Beisp. Styrol Butadien Styrol  1 18,0 14,7 8,3  2 18,0 14,7 8,3  3 18,0 14,7 8,3  4 9,0 14,7 8,3	Beisp. Styrol Butadien Styrol Butadien  1 18,0 14,7 8,3 7,3  2 18,0 14,7 8,3 7,3  3 18,0 14,7 8,3 7,3  4 9,0 14,7 8,3 7,3	Beisp. Styrol Butadien Styrol Butadien Styrol  1 18,0 14,7 8,3 7,3 15,7  2 18,0 14,7 8,3 7,3 15,7  3 18,0 14,7 8,3 7,3 15,7  4 9,0 14,7 8,3 7,3 15,7	Beisp. Styrol Butadien Styrol Butadien Styrol Styrol  1 18,0 14,7 8,3 7,3 15,7 36  2 18,0 14,7 8,3 7,3 15,7 36  3 18,0 14,7 8,3 7,3 15,7 36  4 9,0 14,7 8,3 7,3 15,7 45	Block S <sub>1</sub> (B/S) <sub>1</sub> (B/S) <sub>1</sub> (B/S) <sub>1</sub> (B/S) <sub>2</sub> (B/S) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> S <sub>2</sub> S <sub>3</sub> S <sub>4</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>2</sub> S <sub>3</sub> S <sub>4</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>2</sub> S <sub>3</sub> S <sub>4</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>1</sub> S <sub>3</sub> S <sub>4</sub> S <sub>1</sub> S <sub>4</sub> S <sub>1</sub> S <sub>4</sub>

Tabelle 2: Mechanische Daten (Prüfkörper aus Preßplatte ausgestanzt) der der linearen Styrol-Butadien-Blockcopolymeren aus Beispiel 1 bis 5

	E-Modul	Streck- spannung	Reiß- spannung	Reiß- dehnung	Shore- Härte D	Vicat- B-Temperatur
Bei-	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[ <b>%</b> ]	[°]	[°C]
1	500	12.9	33,3	350	61	43,3
			27,7	298	64	44,6
				365	66	43,6
				341	63	42,8
- 4				373	60	39,9
	Bei-spiel 1 2 3 4	Bei- spiel [MPa]  1 500 2 733 3 380 4 753	Bei-spiel     [MPa]     [MPa]       1     500     12,9       2     733     16,7       3     380     12,0       4     753     18,2	Bei-spiel         [MPa]         [MPa]         [MPa]           1         500         12.9         33.3           2         733         16.7         27.7           3         380         12.0         26.2           4         753         18.2         30.7	Bei-spiel         [MPa]         [MPa]         [MPa]         [MPa]         [%]           1         500         12,9         33,3         350           2         733         16,7         27,7         298           3         380         12,0         26,2         365	Bei-spiel         [MPa]         [MPa]         [MPa]         [MPa]         [%]         [°]           1         500         12,9         33,3         350         61           2         733         16,7         27,7         298         64           3         380         12,0         26,2         365         66           4         753         18,2         30,7         341         63

Beispiel 6 bis 8

15

Sternförmige Styrol-Butadien-Blockcopolymere der Strukturen I und 30 II wurden durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien in Cylohexan als Lösungsmittel bei 60 bis 90°C und anschließender Kopplung mit epoxidiertem Leinsamenöl (Edenol B 316 der Fa. Henkel) erhalten.

Struktur II: 
$$1x S_a - S_b - B/S - S_c -$$

40  $3,5x S_b - B/S - S_c -$ 

Der in der Beschreibung als  $S_1$  bezeichnete Block entspricht  $S_b,\ S_2$  wird aus  $S_a$  -  $S_b$  gebildet und  $S_3$  entspricht  $S_c$ .

45 X steht für den Rest des Kopplungsmittels

Hierzu wurde in einem 10-1-Rührreaktor mit sec.-Butyllithium austitriertes Cyclohexan und sec.-Butyllithium vorgelegt und die zur Herstellung des Blocks Sa benötigte Menge Styrol (Styrol I) zudosiert. Anschließend wurde erneut mit sec.-Butyllithium (sec.-5 BuLi II) initiiert und die entsprechende Menge Styrol (Styrol II) für die Blöcke Sb zudosiert. Nachdem alles Styrol verbraucht worden war, wurde Kaliumtetrahydrolinaloolat (Li:K = 20:1) als Randomizer zugegeben und die Blöcke (B/S) durch Zugabe einer Mischung aus Styrol (Styrol III) und Butadien angefügt. Im Falle der Struktur II wurde ein weiterer, Styrolblock Sc (Styrol IV) anpolymerisiert. Anschließend wurden die erhaltenen Blockcopolymere mit Edenol B 316 gekoppelt. Die Dosierung der Einsatzstoffe ist in Tabelle 3 und die Zusammensetzung der Blöcke und physikalische und mechanische Eigenschaften der Blockcopolymeren sind in

Tabelle 3: Dosierung der Einsatzsstoffe für die Beispiele 6 bis 8

		Block	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8
20	Cyclohexan		3733 g	3733 g	3733 g
	sec BuLi I (1,55 m)		5,1 ml	5,1 ml	4,66 ml
	Styrol I	Sa	635,2 g	635,2 g	616,3 g
	sec BuLi II (1,55 m)	Sb	17,93 ml	17,93 ml	16,37 ml
25	Styrol II	Sb	420,8 g	420,8 g	371,4 g
	K-THL (0,358 m in Cyclohexan)		5,42 ml	5,42 ml	4,97 ml
	Butadien	B/S	362,7 g	272 g	273,9 g
30	Styrol III	B/S	181.3 g	272 g	137 g
30	Styrol IV	Sc			205,3 g
	Edenol		5,58 ml	5,58 ml	5,10 ml

35

-	Beispiel	6	7	8
5	Struktur	I	I	II
	M(Sa)	80 000	80 000	87 600
	M(S <sub>b</sub> )	11 852	11 777	11 740
	M(B/S)	12698	15 225	13 000
10	M(Sc)	ş-	-	6 490
	Massenverhältnis Styrol : Butadien im Block (B/S)	1 : 2	1:1	1 : 2
	Anteil Butadien in Gew% bezogen auf Gesamtpolymer	20	17	17,1
15	Anteil Weichblock (B/S) in Gew% bezogen auf Gesamt- polymer	30	34	25,65
	1,2-Vinylgehalt (%) FT-IR	15,9	19,5	7,2
	Ta (°C, DSC)	-54	-22	-66
20	MVI (200°C/5kg)	9,7	11,2	5,3
	Vicat-Temperatur A (°C)	83,0	79,6	83,5
	Shore-Härte A / D (°C)			96,9 / 71,6
	E-Modul (MPa)	399	729	1294
25	Streckspannung (MPa)	15,8	22,3	25,6
	Reißspannung (MPa)	27,2	33,1	23,2
	Reißdehnung (%)	304	300	297

### 30 Beispiel 9

Anlalog den Beispielen 1 bis 5 wurde ein lineares Styrol-Butadien-Blockcopolymer der Struktur S<sub>1</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S<sub>2</sub> durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien hergestellt. Anstelle von Kaliumtetrahydrolinaloolat wurde Kaliumtertiäramylat (KTA) als Randomizer verwendet. Das molare Verhältnis von Lithium/Kalium betrug 38:1.

Eine Mischung aus 4786 ml Cyclohexan und 1 ml 1,1-Diphenylethylen wurde bei 50°C mit 1,4 molarem sec-Butyllithium bis zur beginnenden Rotfärbung austitriert und vorgelegt. Anschließend wurden die folgenden Einsatzstoffe in vier Schritten zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde bei 65°C bis zum vollständigen Umsatz polymeriert. Abschließend wurde mit 1,70 ml Isopropanol terminiert, mit 7,3 ml Ameisensäure angesäuert und 64 g Irganox 3052 und 102 g Trisnonylphenylphosphit (TNPP) zur Stabilisierung zugesetzt.

WO 00/58380 PCT/EP00/02568

Das erhaltene Blockcopolymer wurde auf einem Zweiwellenextruder ZSK 25 entgast.

#### Zugabe 1

5 211 ml (192 g) Styrol

10,4 ml sec-Butyllithium (1,4 molar in Cyclohexan/n-Hexan 90/10) Kaliumtertiäramylat (KTA) 1,07 ml (0,338 molar in Cyclohexan)

#### Zugabe 2

10 Gleichzeitige Zugabe von 335 ml Buţadien (219 g) und 146 ml Styrol (133 g)

#### Zugabe 3

Gleichzeitige Zugabe von 276 ml Butadien (181 g) und 276 ml 15 Styrol (251 g)

#### Zugabe 4

Zugabe von 686 ml (624 g) Styrol

#### 20 Beispiel 10

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß als Randomizer 0.968 ml KTA eingesetzt wurden. (Li:K = 42:1)

#### 25 Beispiel 11

Beispiel 9 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß als Randomizer 3,62 ml einer 0,1 molaren Lösung von Kaliumtetrahydrolinaloolat in Cyclohexan eingesetzt wurden.

Tabelle 5: Analytische und Mechanische Daten an gespritzten Probekörpern der Beispiele 9 bis 11:

35		Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11
İ	<sup>1</sup> H-NMR: Anteil an 1,2-Addition bei Butadien:	15,1	13,7	12,7
	DSC: Glasübergangstemperaturen [°C]	-55/+90	-55/+90	-55/+90
40	Zugversuch: E-Modul [MPa]	1175	1374	1170
	Zugversuch: Streckspannung [MPa]	18,4	21,9	18,2
	Zugversuch: Reißdehnung [%]	284	288	290
45	Vicat ST B [°C]	36,7	40,7	36,5

Beispiele 12 bis 19

Struktur Ib 1x  $S_a-S_b-(B/S)_1-(B/S)_2$ 3,5x  $S_b-(B/S)_1-(B/S)_2$ 

5

Struktur IIb 1x  $S_a-S_b-(B/S)_1-(B/S)_2-S_c$  3,5x  $S_b-(B/S)_1-(B/S)_2-S_c$ 

10

Struktur III 1x  $S_a-S_b-(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_3-S_c$  1, 6x  $S_b-(B/S)_1-(B/S)_2-(B/S)_3-S_c$ 

15

Der in der Beschreibung als  $S_1$  bezeichnete Block entspricht  $S_b,\ S_2$  wir aus  $S_a$  und  $S_b$  gebildet und  $S_3$  entspricht  $S_c$ .

Analog der Beispiele 8 bis 8 wurden sternförmige Styrol-Butadien20 Blockcopolymere der Strukturen I, Ib, IIb und III durch sequentielle anionische Polymerisation von Styrol und Butadien mit den
in Tabelle 6 angegebenen Mengen und Dosierabfolge erhalten. Die
erhaltenen Blockcopolymere wurden anschließend mit Edenol B 316
(tetrafunktionell) bzw. Diethylcarbonat (trifunktionell) ge-

25 koppelt. Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Beispiele 20 bis 27

30 Die Blockcopolymeren der Beispiele 12 bis 20 wurden jeweils mit Standardpolystyrol (PS 158K der BASF) im Gewichtsverhältnis 30/70 (Blockcopolymer/PS) gemischt.

35

40

Mengen und Reihenfolge der Dosierungen der Beispiele 12 bis 19 Tabelle 6

						Beispiel	piel			
	Block	Einheit	12	13	14	15	16	17	18	19
Cyclohexan		1	643	643	643	643	643	643	643	643
Styrol I	Sa	kg	76,2	76,2	76,2	57,2	45,8	76,2	54,2	54,2
sec-Buli I 1.35 m		1	0,788	0,788	0,788	0,788	0,788	1,050	0,900	0,900
K-THL (3%)		1	1,057	1,057	1,057	1,057	1,057	1,096	869'0	0,442
sec-Buli II 1.35m		7	2,757	2,757	2,757	2,757	2,757	2,625	1,440	1,440
Styrol II	qS	kg	46,3	32,4	32,4	51,4	67'9	32,4	40,4	40,4
Butadien I	(B/S) <sub>1</sub>	kg	52,0	10,0	10	1,0	10	10	18,0	18,0
Styrol III	(B/S) <sub>1</sub>	kg	25,4	13,9	13,9	13,9	13,9	13,9	17,1	17,1
Butadien II	(B/S) <sub>2</sub>	kg		42,0	42,0	42,0	42,0	42,0	18,0	18,0
Styrol IV	(B/S) <sub>2</sub>	kg		25,4	20,3	20,3	20,3	20,3	17,1	17,1
Butadien III	(B/S) <sub>3</sub>	kg							18,0	18,0
Styrol V	(B/S) <sub>3</sub> or S <sub>c</sub>	kg			5,1	5,1	5,1	5,1	10,8	10,8
Styrol VI	သို	kg							<b>b</b> '9	<b>6</b> ′4
Edenol B316		m]	; !	531	531	531	531	551		
Diethylcarbonat		m1							128	128
Struktur			П	Tp	qII	qII	qII	qII	III	III

Tabelle 7: Physikalische and mechanische Eigenschaften der sternförmigen Styrol-Butadien-Blockcopolymeren der Beispiele 12 bis 19

Э						
	Bei- spiel	Vicat B [°C]	Shorehärte D [°C]	E-Modul ·[MPa]	Streckspannung [MPa]	Reißdehnung [%]
	12	36,2	57	255	12,5	368
	13	31,6	53	208	9,2	360
10	14	31,8	55	3 43	10,7	360
	15	35,6	57	231	9,4	437
	16	37,8	60	395	12,3	445
	17	32,9	55	180	9,8	399
15	18	32,1	53	114	7,0	494
	19	33,2	53	117	7,0	496

Tabelle 8: Physikalische und mechanische Eigenschaften der Blends 20 aus Blockcopolymeren der Beispiele 12 bis 19 mit GPPS

25	Bei- spiel	Block- copoly- mer aus Beispiel	Vicat B	Shorehärte D [°C]	E-Modul [MPa]	Streck- spannung [MPa]	Reiß- dehnung [%]
23	20	12	76,3	75	1183	33,7	9,9
	21	13	71,4	80	1236	34,2	11
	22	14	63,7	79	1421	31,9	2,6
	23	15	80,4	77	1169	28,5	49
30	24	16	86,9	77	1830	37,3	17
,	25	17	79,9	77	855	31,7	35
	26	18	76,1	75	1467	27,6	49
	27	19	78,7	74	1044	27,9	63

35

WO 00/58380 PCT/EP00/02568 15

#### patentansprüche

Blockcopolymere, enthaltend mindestens zwei Hartblöcke  $\mathbf{S}_1$ 1. und  $S_2$  aus vinylaromatischen Monomeren und mindestens einen 5 dazwischenliegenden, statistischen Weichblock B/S aus vinylaromatischen Monomeren und Dienen, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Hartblöcke über 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Blockcopolymer, beträgt.

10

25

- Blockcopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 2. der 1,2-Vinylgehalt im Weichblock B/S unter 20 % beträgt.
- Blockcopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren keinen Homopolymerenblock 15 B aus Dienen enthalten.
- Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht von  $S_1$  im Bereich von 5000 bis 30000 g/mol liegt und das Molekulargewicht von 20  $S_2$  größer als 35000 g/mol beträgt.
  - Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich mindestens zwei statistische Weichblöcke (B/S)<sub>1</sub> und (B/S)<sub>2</sub> mit unterschiedlichen relativen Anteilen an vinylaromatischen Monomeren zwischen den Hartblöcken S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> befinden.
- Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren eine sternförmige 30 Struktur mit mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_1$ -(B/S) und einem Sternast der Blockfolge  $S_2$ -(B/S) besitzen.
- Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren eine sternförmige 35 Struktur mit mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_1$ -(B/S)- $S_3$  und mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_2-(B/S)-S_3$  besitzen, wobei  $S_3$  für einen weiteren Hartblock aus vinylaromatischen Monomeren steht.

40

Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren eine sternförmige Struktur mit mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_1-(B/S)_1-(B/S)_2$  und mindestens einem Sternast der Blockfolge  $S_2-(B/S)_1-(B/S)_2$  besitzen und das molare Verhältnis von vinyl-45 aromatischem Monomer zu Dien S/B im Block (B/S)<sub>1</sub> im Bereich von 0.5 bis 2 und im Block  $(B/S)_2$  unter 0.5 liegt.

WO 00/58380 PCT/EP00/02568

- Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymere eine sternförmige Struktur mit mindestens einem Sternast der Blockfolge S<sub>1</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S<sub>3</sub> und mindestens einem Sternast der Blockfolge S<sub>2</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>-S<sub>3</sub> besitzen und das molare Verhältnis von vinylaromatischem Monomer zu Dien S/B im Block (B/S)<sub>1</sub> im Bereich von 0,5 bis 2 und im Block (B/S)<sub>2</sub> unter 0,5 liegt.
- 10. Blockcopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren eine lineare Struktur S<sub>1</sub>-(B/S)<sub>1</sub>-(B/S)<sub>2</sub>- S<sub>2</sub> besitzt und das molare Verhältnis von vinylaromatischem Monomer zu Dien S/B im Block (B/S)<sub>1</sub> unter 0,25 und im Block (B/S)<sub>2</sub> im Bereich von 0,5 bis 2 liegt.
- 15 11. Polymermischungen aus Blockcopolymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und weiteren Styrolpolymeren.
- 12. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymeren durch sequentielle anionische Polymerisation gebildet werden, wobei mindestens die Polymerisation des Weichblockes (B/S) in Gegenwart eines Kaliumsalzes erfolgt.
- 13. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren nach
  25 Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von anionischem Polymerisationsinitiator zu Kaliumsalz im Bereich von 10 : 1 bis 100 : 1 gewählt wird.
- 14. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren nach 30 Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kaliumsalz ein Kaliumalkoholat eines tertiären Alkohols mit mindestens 5 Kohlenstoffatomen einsetzt.
- 15. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kaliumsalz ein Kalium-2-methyl-butanolat, Kalium-2,2-dimethyl-1-propanolat, Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat, Kalium-3,7-dimethyl-3-oktanolat oder Kalium-3-ethyl-3-pentanolat einsetzt.
  - 16. Verwendung der Blockcopolymeren oder Polymermischungen gemäß Anspruch 1 bis 11 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel onal Application No PCT/EP 00/02568

		P	CT/EP 00/02568
A. CLASS IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER £08F297/04		
According t	to Intomational Patent Classification (IPC) or to both national class	ification and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 7	commentation searched (classification system followed by classific COSF	eation symbols)	
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent the	at auch documents are included ,5-	in the fields searched
	tata base consulted during the international search (name of data ta, EPO—Internal	base and, where practical, see	arch terms used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category •	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 15 035 A (BASF AG) 15 October 1998 (1998-10-15) page 2, line 65 -page 3, line 2	5	1-3,6,12
X	US 3 632 682 A (DARCY JULES) 4 January 1972 (1972-01-04) examples		1,4
X	EP 0 842 962 A (CHINA PETRO CHE ;BEIJING RES INST YANSHAN PETRO 20 May 1998 (1998-05-20) claim 1		1
X	GB 1 556 234 A (BASF AG) 21 November 1979 (1979-11-21) claims 1,3		1,4
		-/ <b></b>	
X Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family mem	bers are listed in annex.
* Special cat	tegories of cited documents :	TT later degrees as the bar	d after the later attends \$11 - 2-2-
conside	ont defining the general state of the art which is not sered to be of particular relevance focument but published on or after the International	or priority date and not cited to understand the invention	d after the international filing date in conflict with the application but principle or theory underlying the
filing di "L" docume which i	ate  nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	cannot be considered r involve an inventive ste "Y" document of particular n	elevance; the claimed invention tovel or cannot be considered to up when the document is taken alone elevance; the claimed invention
"O" docume other n	n or other special reason (as specified) an eferring to an oral disclosure, use, exhibition or an eane ant published prior to the international filing date but	document is combined	o involve an inventive step when the with one or more other such docu- on being obvious to a person skilled
later th	an the priority date claimed	*&* document member of the	<u> </u>
	actual completion of the international search  June 2000	28/06/2000	tamational search report
	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	Tel. (+31–70) 340–3016 Fax: (+31–70) 340–3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Meulemans,	. R

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No PCT/EP 00/02568

	ntion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 603 155 A (MURAMORI KUNIHIKO ET AL) 29 July 1986 (1986-07-29) claims 3,4,12-14	1,2
A	DE 196 15 533 A (BASF AG) 23 October 1997 (1997-10-23) cited in the application the whole document	1,2,12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. Anal Application No PCT/EP 00/02568

Patent document cited in search repor	t	Publication date		Palent tamily member(s)	Publication date
DE 19715035	A	15-10-1998	NON	E	
US 3632682	Α	04-01-1972	CA	862195 A	26-01-1971
			DE	1745261 A	02-09-1971
			' FR	1526617 A	12-09-1968
			GB	1121978 A	
			NL	6708397 A,B	27 <b>-</b> 12-1967
EP 0842962	Α	20-05-1998	CN	1123804 A	05-06-1996
			WO	9706194 A	20-02-1997
GB 1556234	A	21-11-1979	DE	2550227 A	18-05-1977
			BE	848028 A	05-05-1977
			CA	1087339 A	07-10-1980
			FR	2330706 A	03-06-1977
			IT	1068944 B	21-03-1985
			JP	1375036 C	22-04-1987
			JP	52058788 A	14-05-1977
			JP	60035922 B	17-08-1985
			NL	7612330 A,B,	10-05-1977
			US	4167545 A	11-09-1979
US 4603155	Α	29-07-1986	JP	1675000 C	26-06-1992
			JP	3040727 B	19-06-1991
			JP	59166518 A	19-09-1984
			JP	1890565 C	07-12-1994
			JP	6017430 B	09-03-1994
			JP	60081217 A	09-05-1985
			GB	2138009 A,B	17-10-1984
			NL	.8400773 A,C	01-10-1984
DE 19615533	Α	23-10-1997	CA	2221460 A	30-10-1997
			DE	59700794 D	05-01-2000
			WO	9740079 A	30-10-1997
			EP	0859803 A	26-08-1998
			ES	2140974 T	01-03-2000
			JP	11508317 T	21-07-1999

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte onales Aktenzeichen PCT/EP 00/02568

4 10 400	VEIZIERUNG DEG ANUEL BUNGGOSGENGTANDEG								
IPK 7	OFFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C08F297/04								
·									
Nach der In	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	esifikation und der IPK							
	ACHIERTE GEBIETE								
Recherchie IPK 7	orter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo COSF	ole )							
I I'K /	C001								
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen									
Hecherchierte aber nicht Zum Mittoestruiston genorende veronenmistent gen et exterchierten Genete istlieft									
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbacriffa)						
	ata, EPO-Internal	THE CO. LEWIS CO. LAND CO. LAN	Outribogram)						
MIT Da	ita, El O-Internat								
C ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN								
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.						
Ιx	DE 197 15 035 A (BASF AG)		1-3,6,12						
	15. Oktober 1998 (1998-10-15)	÷=	, ,						
	Seite 2, Zeile 65 -Seite 3, Zeile	25							
x	US 3 632 682 A (DARCY JULES)		1,4						
	4. Januar 1972 (1972-01-04)		,						
	Beispiele								
x	EP 0 842 962 A (CHINA PETRO CHEMI		1						
	;BEIJING RES INST YANSHAN PETRO (CN))								
,	20. Mai 1998 (1998-05-20) Anspruch 1								
	·								
X	GB 1 556 234 A (BASF AG)		1,4						
	21. November 1979 (1979-11-21) Ansprüche 1,3								
		,							
	-	-/							
[V] Weit	l tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	Y Siehe Anhang Patentfamilie							
LA entr	nehmen								
"A" Veröffe	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur	worden ist und mit der						
'E' älteres	nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist							
Anmel	Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfind  "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf								
schein andere	nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	erfinderischer Tätickeit herubend betre	rhiet werden						
ausge	führt)	werden, wenn die Veröffentlichung mit	einer oder mehreren anderen						
eine B	antlichung, die alch auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht antlichung, die vor dem internationalen Armeldedatum, aber nach	Verbindung gebracht wird und naheliegend ist							
dem b	eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben							
Datum des	Abschlussee der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts						
19	9. Juni 2000	28/06/2000							
Name und F	Poetanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
	Europälsches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk								
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 Meulemans, R									

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter males Aktenzeichen
PCT/EP 00/02568

C /Fortest	ALS WESENTI ON ANGECENENE INTERLACEN	PCI/EP U	
C.(Portsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommer	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.
			COS. Altopideli (4).
X	US 4 603 155 A (MURAMORI KUNIHIKO ET AL) 29. Juli 1986 (1986-07-29) Ansprüche 3,4,12-14		1,2
A	DE 196 15 533 A (BASF AG) 23. Oktober 1997 (1997-10-23) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument		1,2,12
	•		
			,
Ì			
		,	
		,	
	•		
	-		
	•		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamille gehören.

inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 00/02568

lm Recherchenbe geführtes Patentd		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE 1971503	9715035 A	15-10-1998	KEINE		<u> </u>	
US 3632682	2 A	04-01-1972	CA	862195 A	26-01-1971	
			DE	1745261 A	02-09-1971	
			` FR	1526617 A	12-09-1968	
			GB	1121978 A		
			NL	6708397 A,B	27-12-1967	
EP 0842962	2 A	20-05-1998	en	1123804 A	05-06-1996	
<b>4. 3. </b>			MO	9706194 A	20-02-1997	
GB 1556234	A	21-11-1979	DE	2550227 A	18-05-1977	
			8E	848028 A	05-05-1977	
			CA	1087339 A	07-10-1980	
			FR	2330706 A	03-06-1977	
			IT	1068944 B	21-03-1985	
			JP	1375036 C	22-04-1987	
			JP	52058788 A	14-05-1977	
			JP	60035922 B	17-08-1985	
			NL	7612330 A,B,	10-05-1977	
			US	4167545 A	11-09-1979	
US 4603155	. A	29-07-1986	JP	1675000 C	26-06-1992	
			JP	3040727 B	19-06-1991	
			JP	59166518 A	19-09-1984	
			JP	1890565 C	07-12-1994	
			JP	6017430 B	09-03-1994	
			JP	60081217 A	09-05-1985	
			GB	2138009 A,B	17-10-1984	
			NL 	8400773 A,C	01-10-1984	
DE 1961553	33 A	23-10-1997	CA	2221460 A	30-10-1997	
			DE	59700794 D	05-01-2000	
			MO	9740079 A	30-10-1997	
			EP	0859803 A	26-08-1998	
			ES	2140974 T	01-03-2000	
			JP	11508317 T	21-07-1999	